

(11)Publication number:

05-311370

(43) Date of publication of application: 22.11.1993

(51)Int.CI.

C23C 2/02

B05D 5/00

B05D 7/14

B32B 15/08

C23C 2/06

C23C 2/40

// C22C 18/00

(21)Application number : **04-112932**

(71)Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22) Date of filing:

06.05.1992

(72)Inventor: NAKAMURA FUMIAKI

TAIRA TAKETOSHI

FUJII SHIRO

(54) MANUFACTURE OF HIGH P-CONTAINING HIGH STRENGTH GALVANNEALED STEEL SHEET GOOD IN LOW TEMPERATURE CHIPPING RESISTANCE, PITTING CORROSION RESISTANCE AND WELDABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the method for manufacturing a high P-contg. high strength galvannealed steel sheet good in low temp. chipping resistance and pitting corrosion resistance.

CONSTITUTION: At the time of continuously applying galvanizing to a steel sheet contg. P in the range of 0.01 to 0.2% and successively executing alloying under heating, the steel sheet is oxidized in an atmosphere of 0.9 to 1.2 combustion air ratio in an oxidizing zone, is reduced in such a manner that the thickness of an iron oxidized film remains in the range of 200 to 1000Å, is thereafter subjected to hot dip coating treatment by using a galvanizing bath contg. 0.05 to 0.2% Al and one or ≥ two kinds among Mn, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Co and Ce in the range of 0.05 to 0.2% and is subjected to alloying treatment under heating, and after that, at least one side of the steel sheet is furthermore coated with an organic film in the range of 0.1 to 4.0g/m2.

LEGAL STATUS

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of request for examination]

23.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2971244

[Date of registration]

27.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311370

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 2 3 C	2/02				
B 0 5 D	5/00	С	8720-4D		
	7/14	Α			
		J			
B 3 2 B	15/08	G			
				水館未 水館査審	え 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く
(21)出願番り	 号	特願平4-112932		(71)出願人	000006655
					新日本製鐵株式会社
(22)出願日		平成4年(1992)5月6日			東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		•		(72)発明者	中村 文彰
					千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
					会社君津製鐵所内
				(72)発明者	平 武敏
					千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
					会社君津製鐵所内
				(72)発明者	藤井 史朗
					千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
					会社君津製鐵所内
				(74)代理人	弁理士 椎名 彊 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐低温チッピング性、耐穴あき腐食性及び溶接性の良好な高P含有高強度合金化溶融亜鉛めっき 鋼板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は耐低温チッピング性及び耐穴あき腐食性の良好な高P含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【構成】 Pを0.01~0.2%の範囲で含有する鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於いて燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気中で酸化せしめ、鉄酸化膜厚が200~1000Åの範囲で残留するように還元せしめた後、A1を0.05~0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以上を0.05~0.2%の範囲で含有し、残部Znからなる亜鉛めっき浴を用いて溶融めっき処理を行ない、加熱合金化処理した後、更に鋼板の少なくとも片面に有機皮膜を0.1~4.0g/m²の範囲で被覆せしめたことを特徴とする耐低温チッピング性及び耐穴あき腐食性の良好な高P含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pの含有量が0.01~0.2%である高強度鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於て燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気中にて酸化せしめ、その後の還元帯に於て鉄酸化膜厚みが200~1000人の範囲で残留するように還元せしめた後、Alを0.05~0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以上をそれぞれ0.05~0.2%含有し、残部2nよりなる亜鉛めっき浴を用いて溶融めっき処理を行ない、更に加熱合金化処理した後、更に鋼板の少なくとも片面に有機皮膜を0.1~4.0g/m²の範囲で被覆せしめることを特徴とするP含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐低温チッピング性、耐穴あき腐食性及び溶接性の良好な高P含有高強度合金 化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年の自動車用防錆網板の傾向として次の2を挙げることができる。1つは、消費者の自動車に対する耐久性能向上要求を背景にした耐食性の向上である。もう1つは、排気ガス規制を背景とした軽量化の為の高強度網板の使用検討である。自動車の軽量化は、使用網板の板厚を薄くすれば実現できるが、安全性確保の点から板厚を薄くした分、網板の強度を増す必要があるからである。以上の観点から自動車用防錆網板としてP含有高強度網板を下地とする合金化溶融亜鉛めっき網板を使用する場合、次の2つの問題点を有している。

【0003】1つは、耐食性の問題。つまり車体のドア やフード部のヘム部では電着塗装が十分に行なわれない ため、より高い裸耐食性が要求される。溶融亜鉛めっき 鋼板の裸耐食性を向上する従来法の1つに、めっき付着 量を上げる方法があるが、めっき付着量を上げると車体 重量を増し、車体軽量化のニーズに対応できない為、不 適当である。もう1つは製造方法プロセス上の問題。P 含有量の増加に伴い鋼板の強度は増加するが、合金化溶 融亜鉛めっき鋼板製造時の合金化速度が遅くなる。従 来、低い強度のニーズに対しては従来は製造ラインの通 板速度を遅くする方法が採られていたが、材質確保の観 点から通板速度には下限値がある為、この方法ではP添 加量に制約があり、上記の高強度化のニーズに応じきれ ないという問題点がある。そこで特開平2-38549 号公報のように焼鈍前にプレめっきを施す方法が提案さ れている。但し、プレめっき法ではめっき設備が必要と なるため、そのスペースがない場合は採用できない。又 ブレめっき設備設置により生産コストが上昇する問題も 生じる。

[0004]

2

【発明が解決しようとする課題】上述したような問題に対して、本発明はプレめっき設備のような新たな設備を設置することなく、耐低温チッピング性、耐穴あき腐食性及び溶接性の良好な高P含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造を可能にする方法を提案するものである。

【0005】すなわち、自動車用外板又は内板パネルの 高強度化のニーズに対応するためには、P含有高強度鋼 板の合金化速度を向上する必要がある。更に耐食性向上 のニーズにも同時に対応する為には重量を増加させずに 耐食性を向上する必要がある。そのため本発明者らは焼 鈍条件、めっき浴組成及びその後の処理について検討を 行った結果以下の知見を得た。酸化帯で鉄酸化膜を積極 的に生成させ、それを再び還元することにより鋼板表面 に純鉄層を形成する。その結果Pにより合金化を阻害さ れることが無くなるため、Pの含有量が高い鋼板でも合 金化可能になる。しかし、純鉄層を形成しても、還元帯 内で鉄酸化膜を全部還元してしまうと、冷却炉内でPが 純鉄層へ外方拡散し、合金化を阻害してしまう。そこで 20 鉄酸化膜が200~1000Aになる程度で還元を止 め、残りの酸化膜の還元を浴中で行なうことによりPを 含有しない純鉄層を確保出来る。更に加熱合金化後、有 機樹脂を0.1~4.0g/m2の範囲で塗布すると、 大きな重量増加を伴うことなく耐食性向上のニーズにも 応じた鋼板を製造することができる。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は以上の知見に基づいてなされたものであって、その要旨とすべきところは、Pの含有量が0.01~0.2%である高強度網板30 に連続的に溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於て燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気中にて酸化せしめ、その後の還元帯に於て鉄酸化膜厚みが200~1000Aの範囲で残留するように還元せしめた後、A1を0.05~0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以上をそれぞれ0.05~0.2%含有し、残部Znよりなる亜鉛めっき浴を用いて溶融めっき処理を行ない、更に加熱合金化処理した後、更に鋼板の少なくとも片面に有機皮膜を0.1~4.0g/m²の範囲で被覆40 せしめたことを特徴とするP含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

[0007]

【作用】以下に本発明を詳細に説明する。P含有高強度 鋼板はP含有量の増加に伴い鋼板の強度は増加するが、 合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造時の合金化速度が遅くな る為、合金化速度を向上しなければP含有量が多い高強 度鋼板は製造できない。合金化速度低下の原因は、鋼中 Pによる、めっき層/地鉄界面に形成されるA1系合金 層の鉄亜鉛合金化反応抑制効果の強化である。本発明法 50 を用いると、0.2%までの範囲で任意の濃度のPを含

有する鋼種に対して合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造が 可能になるが、0.06%以下の範囲では従来法である 通板速度を下げる方法でも対応できるため、0.06~ 0. 2%の範囲が本発明法の利点が最も生かされる範囲 である。

3

[0008] 先ず、連続式溶融めっきラインを於ける酸 化帯で鉄酸化膜を数千A生成させる。鉄酸化膜中はP等 の物質が拡散し難いので、鉄酸化膜中のP濃度は低くな る。これを還元することにより、鋼板表面のP濃度が低 い純鉄層を形成する事が出来るので、合金化速度低下を 10 防ぐことが出来る。但し、鉄酸化膜を形成せしめる時の 酸化帯の燃焼空気比はPを含有しない純鉄層を形成する ため十分な鉄の酸化膜を生成するには0.9以上必要で あり、0.9未満の場合は酸化膜を形成せしめることが できない。又、燃焼空気比が1.2%を越えると酸化帯 内で形成される鉄酸化膜厚が厚すぎて、次の還元帯、め っき浴内で還元しきれなくなり、酸化膜層がめっき層の 下に残るため合金化を阻害してしまう。よって、酸化帯 の燃焼空気比は0.9~1.2の範囲に調節する必要が ある。

【0009】鉄酸化膜厚は場所により不均一である為、 焼鈍後の鉄酸化膜厚が200Å以下になると鉄酸化膜は 部分的に還元されて純鉄の部分が生じる。純鉄部分はP が鋼板内部から表面に拡散し、P濃度が高くなるので、 合金化速度が低下する。又、焼鈍後の鉄酸化膜厚が10 00 A以上になると、めっき浴内で還元しきれなくな り、酸化膜層がめっき層の下に残るため合金化を阻害し てしまう。よって、めっき浴浸入直前の鉄酸化膜厚は2 00~100人の範囲になるように調節するべきであ る。

【0010】めっき浴中で酸化膜を還元する為、めっき 浴の還元力を高くする必要がある。最も簡便に還元力を 高くする方法は、めっき浴中のA1濃度を高くすること であるが、Al濃度が高くなると合金化速度が低下する 為、この方法は不適である。合金化速度を低下させるこ となく還元性を向上するため、本発明法はMn、Mg、 Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以 上をそれぞれ0.05~0.2%含有し、残部2nより なる亜鉛めっき浴を用いた。

【0011】 更に鋼板重量を大きく増加させることなく 耐食性を向上する為、該鋼板の少なくとも片面に有機皮 膜を塗布する。ここで有機皮膜とはエポキシ樹脂、ポリ エチレン、ポリスチレン、ポリアセチレン、ポリエステ ル、ナイロン、ポリイミド等の有機化合物で形成される 層を言う。有機皮膜の存在によって、金型への凝着を抑 制でき、耐フレーキング性を改善できる。有機皮膜の付 着量は0.1~4.0g/m²が好ましい。0.1g/ m²未満では下層めっき層を完全に被覆することは困難 で、下層露出部からの金型凝着が起こる場合があり、あ まり好ましくない。4.0g/m²を超えると合金化溶 50 金属の堆積程度を相対評価した。

融亜鉛めっきの主たる用途である車体防錆鋼板で、重要 な要求特性である電着塗装性が劣化する傾向があるので 好ましくない。

【0012】なお、有機皮膜の樹脂としては、鋼板の密 着性に優れたエポキシ樹脂が好ましいが、合金化溶融亜 鉛めっき鋼板の表面は凹凸に富み、いずれの樹脂でも密 着性には問題が無い。又溶剤系、水系も特に問わない有 機皮膜中にシリカ等の各顔料添加剤が存在することは潤 滑性を阻害しない範囲で有効である。又ワックス添加は 潤滑性を阻害しない範囲で有効である。又ワックス添加 は潤滑性を向上させるので好ましい。又、有機皮膜の密 着性を向上させる塗装前処理としてのリン酸塩処理、ク ロメート処理(電解型クロメート、反応型クロメート、 塗布型クロメート) 等の化成処理は有効であり、これも 本発明法の範疇にはいる。更に鋼板表面に有機皮膜が存 在することにより溶接部の抵抗値が大きくなり、溶接電 流が適度に分散されるため適正溶接電流範囲が広くな り、溶接性が向上する。

[0013]

【実施例】従来使用されてきた溶融めっきラインを使用 20 し、実施例を例にとって本発明方法を詳細に説明する。 実施例は表1~表4に示す。試験方法は次の通り

(1) 耐パウダリング性試験

めっき密着性は60°V曲げによるパウダリング試験に よって評価した。

◎:剥離量 0 mm

〇:剥離量 0mm超、1mm以下

△:剥離量 1mm超、3mm以下

×:剥離量 3 mm超

30 【0014】(2)耐食性試験

> JIS 2 2371による塩水噴霧試験を1000時 間連続して行い、板厚減少量の比較調査を行なった。

◎: 板厚減少量が極小

〇:板厚減少量が小

△:板厚減少量が大

【0015】(3)低温チッピング性

-20℃、7号砕石100gによる、圧力2Kg/cm 2でグラベロチッピング試験後のテープ剥離したときの 剥離面積を測定し、以下の基準で評価をつけた

(良) ◎ (5%) -○ (15%) -△ (30%) -× (50%<) (劣)

(◎、○は事実上問題無し)

【0016】(4)耐フレーキング性試験

表面塗装性試験として耐エレーキング性試験を行なっ た。角ドロービード付き引き張り成形により評価した。 ポンチダイス間を2.0Kgf/cm²(プラグサイズ 0. 7×75×280mm) で試験片を押圧し、次いで 試験片を引っ張りながらビード部を通過させる。200 枚の反復成形を行ない、鋼板又はピード部へのめっき層

BEST AVAILABLE COPY

(4)



特開平5-311370

5

(良) ◎-○-△-× (劣)

【0017】 (5) スポット溶接性試験

二次溶接性電流:8KA~12KA

加圧力

:250Kg

通電時間 溶接間隔

電極チップ

:10サイクル

:1点/3秒間

 $*6 \text{mm} \phi$

評価の方法

◎:溶接点数 2000点以上

○: 溶接点数 500点未満 1000点以上

×:溶接点数 500点未満

[0018]

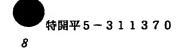
【表1】 : Cu - Cr系合金、C、F型先端径 *

		M_
	付着贷	3
	有機皮膜	は よ キャット・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	重布方法	1 1 5 1 1 5 1 1 5
	会化炉 時間	盘
	加魯 会別 成別 一般別	P 8000000000000000000000000000000000000
*	めっき浴組成	0. IXA1+0. IXA+#Z-A 0. IXA1+0. IXA+ 0. IXA1+0. IXA1+0. IXA+ 0. IXA1+0. IX
烟	残存FeO層 粗い値(A)	\$8§§§§§§§§§§§
	元	ğgggggg
	(工) 整势	B
	和斯亞	2, * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
	(江) 医残	8\$\$\$\$\$\$\$
	概の職	# 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	使用材中 P含有率	
	oje #	ークライトのりいには日内には日内ののは次のの方式の方式の方式を引送されて

[0019]

【表2】

(5)



7 A.チャン独唱 馁 7 # 焢 纸 **BREEFERFER** 発存FeO層留い他(A) 煅 4 未養養 1K 使用对中 P 会有學

[0020]

【表3】

(6)



特開平5-311370

9

表 3

		評	価 .	結果 果		
番号	耐パウダ リング性	耐食性	低温チッ ピング性	耐フレー キング性	スポット 溶 接 性	備考
123456789012211111111111112222222222233333333333	© *	()	0	0:1	, ©	本発明例
3	<i>N</i>	W	"	W	<i>R</i>	a
4	N	مد	"	*	er	N
5	"	ar .	"	"	"	H
6	"	H .	"	Ar	σ	ff.
7	"	H	"	#	"	r r
8	"	"	"	. #	11	n
9	"	#	"	"	77	N
10	"	"	"	<i>a</i>	"	N
11	"	, v	"	, v	"	*
ļž	"	"	"	, ,,	<i>**</i>	N
13	"	"	~		~	a
14	"	*	"	"	"	n n
ĺΣ	"	<i>w</i>	"	" "	"	H H
10	,,	#	# #	,,	"	"
10	"	"	"	"	"	"
10	"	"	"	,,	",	"
20	"	,,,	"	"	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	,,
21 21	N	"	",		~	· · ·
22	A	,	"	N	"	"
22	"	"	"		"	"
24	"	<i>N</i>	"	"	"	<i>n</i> r
25	"	11	"	N	"	<i>rr</i>
$\widetilde{26}$	"	#	<i>"</i>	<i>W</i>	"	"
2 7	"	H	"	H	"	"
28	"	"	"	N	"	
29	"	"	N	~	~	[w
30	"	11	N	W	"	· ·
31	"	r	"	N	"	~
32	<i>"</i>	<i>"</i>	"	N	"	<i>m</i>
33	"	"	"	P	"	"
34	"	"	"	W	"	"
35	"	#	"	<i>H</i>	"	"
36	"	<i>"</i>	"	<i>w</i>	"	"
3/	~	"	"	"	~	"
ઝૂઝ	"	~	"	. #	7	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
งุง	~	W W	<i>"</i>	17	"	7
4U 41	"	"	"	<i>#</i>	"	"
45	"	"	"	<i>"</i>	<i>"</i>	<i>"</i>
44	<i>"</i>	"	"	"	. "	1 "

[0021]

【表4】

11

表 4

		評	価	結 果		
番号	耐パウダ リング性	耐食性	低温チッ ピング性	耐フレー キング性	スポット 溶 接 性	備 考
444444490123456789612345678901234 888888888888888888888888888888888888	0,	© *	0	0	© *	本発明例
45	N	R	~	~	N	77
46	n	#	~	· · ·	n	7
47	n	~	"	*	11	"
48	7	~	"	N	//	"
49	"	"	"	"	"	
วัก	"	7	"	,,	"	"
51	"	<i>R n</i>	"	<i>N</i>	"	#
52 52	"	7	7	"	"	7
54	"		. "	"	"	"
55	~	"	"	,	"	"
56	"	77	"	,	"	
57	"	77	"	N	"	n
58	"	77	"	"	"	"
59	"	"	"	· //	"	"
60	"	"	"	"	~	<i> </i> "
61	"	"	"	"	"	7
62	11	"	"	, A	W	, r
63	**	7	· · ·	<i> </i>	N	r l
64	~	n	<i>"</i>	~	~	"
65	<i>"</i>	n n	"	N	"	"
<u>66</u>	"	7	<i>M</i>	<i>M</i>	"	"
67	"	*	"	<i>*</i>	"	"
88	"	7	"	"	"	"
59	"	"	"	//	*	"
10	"	",	"	N	*	77
45	"	<i>"</i>	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	7	~ ~	77
72	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	<i>"</i>	<i>"</i>	~	"	" "
77	",	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	"	7	"	" "
75	~	, n	~	. 11	"	1 1
ŻΚ	"	7	"	11	"	比較例
ŻŽ	×	l ×	×		×	比較例
78	"	"	"	×	N	7
7 <u>9</u>	~	R		-	~	-
80	~	r.	".	n	"	<i>n</i>
81	"	~	ď	•	"	"
82	N	"	m	<i>"</i>	"	<i>"</i> [
83	~	7	"	"	~	7
84	77	77	"	7	"	. "

【0022】表1~表4に於ける1~8は鋼板中P濃度 を0.01~0.2%まで変えた例、9はhot材に適 用した例、10~14は酸化帯内板温を400~800 $m{\heartsuit}$ に変えた例、 $m{15} \sim m{16}$ は酸化帯空気比を $m{0}$. $m{95} \sim m{40}$ 1濃度が高すぎるため合金化速度が低下して不適な例、 1. 2に変えた例、17~20は還元帯内板温を700 ~1000℃に変えた例、22~23は還元帯の水素濃 度を20~30%に変えた例、24~54はめっき浴組 成を変えた例、55~58は加熱合金化炉内板温を変え た例、59~61は合金化時間を変えた例、62~68 は有機皮膜の種類を変えた例、69、76は有機皮膜の 膜厚を変えた例、77~84は比較例である。その内7

7は燃焼空気比が低い為十分な純鉄層が形成できないた め不適な例、78はめっき浴の還元力不足で残存させた 鉄酸化膜が還元出来ない例、79~83はめっき浴のA 84は鋼板の最表層に有機皮膜を形成していないため耐 食性が悪い例である。

[0023]

【発明の効果】本発明に従うとつぎの効果がある。従来 の良好なめっき密着性を維持したまま、耐食性、溶接性 が非常に優れた高P含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼 板を得ることができる。

フロントページの続き

 技術表示箇所

C 2 3 C 2/06

2/40

// C 2 2 C 18/00